

Original document

INSULATION MATERIAL FOR CIRCUIT BOARD, THE CIRCUIT BOARD, AND METHOD OF MANUFACTURING THE BOARD

Publication number: JP2002353580

Publication date: 2002-12-06

Inventor: KAWAKITA YOSHIHIRO; ECHIGO FUMIO; MENYA KAZUNORI; OBAYASHI TAKASHI

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: C08J5/24; H05K1/03; H05K3/46; C08J5/24; H05K1/03; H05K3/46; (IPC1-7): H05K1/03; C08J5/24; H05K3/46; C08L63/00

- European:

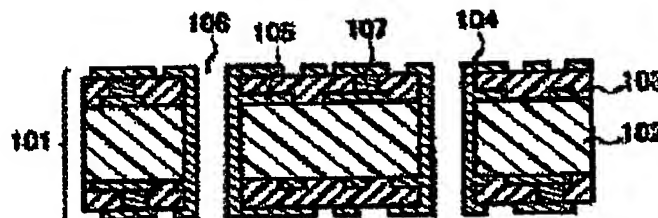
Application number: JP20010154440 20010523

Priority number(s): JP20010154440 20010523

[View INPADOC patent family](#)[View list of citing documents](#)[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002353580

PROBLEM TO BE SOLVED: To make dehalogenation and flame-retarding of a circuit board compatible with each other, and in addition, to eliminate nonconformities, including the characteristic deterioration of the circuit board caused by a non-halogen flame retardant. **SOLUTION:** The characteristics deterioration of the circuit board caused by dehalogenation is improved by means of the constitution of the board. The non-halogen circuit board has the feature such that the content of the non-halogen flame retardant becomes smaller, going toward the inside of each insulating layer from the surface of the layer or the ratio of the Young's modulus of each insulation layer at 125 deg.C to that of the layer at 25 deg.C is adjusted to ≥ 0.8 . In addition, the content of the non-halogen flame retardant in the outermost insulation layer is made smaller than those of the retardant in the inner insulation layer or the Young's modulus of the outermost insulation layer at 125 deg.C is made larger than those of the inner insulation layers at 125 deg.C.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-353580

(P 2002-353580A)

(43) 公開日 平成14年12月6日 (2002. 12. 6)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)		
H05K 1/03	610	H05K 1/03	610	R	4F072
			610	H	5E346
			610	U	
C08J 5/24	CFC	C08J 5/24	CFC		
H05K 3/46		H05K 3/46		B	
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全16頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2001-154440 (P 2001-154440)

(22) 出願日 平成13年5月23日 (2001. 5. 23)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 川北 嘉洋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 越後 文雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100095555

弁理士 池内 寛幸 (外5名)

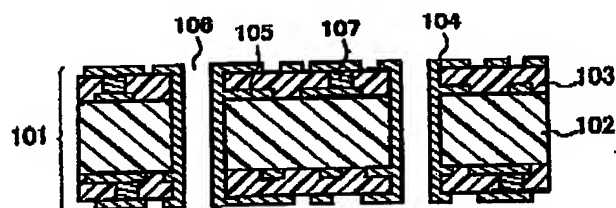
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回路基板用絶縁材、回路基板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 回路基板のハロゲンフリー化と難燃化とを両立させ、かつ基板特性の低下をはじめとする非ハロゲン系難燃剤による不具合を改善する。

【解決手段】 ハロゲンフリー化による基板特性の低下を回路基板の構成によって改善する。本発明の非ハロゲン系回路基板は、各絶縁層の表面から内部方向に非ハロゲン系難燃剤の含有率が小さくなる、あるいは各絶縁層における (125℃におけるヤング率) / (25℃におけるヤング率) が0.8以上であることを特徴とする。また、本発明の回路基板は、最外絶縁層が含む非ハロゲン系難燃剤の含有率が内層絶縁層が含む含有率より小さい、あるいは最外絶縁層の125℃でのヤング率が内層絶縁層の125℃でのヤング率より大きいことを特徴とする。



(2)

特開2002-353580

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半硬化状態の非ハロゲン系樹脂と補強材とからなり、かつ前記樹脂に非ハロゲン系難燃剤を含む回路基板用絶縁材であって、前記回路基板用絶縁材の表面から内部方向に前記難燃剤の含有率が小さくなることを特徴とする回路基板用絶縁材。

【請求項2】 半硬化状態の非ハロゲン系樹脂と補強材とからなり、かつ前記樹脂に非ハロゲン系難燃剤を含む回路基板用絶縁材であって、前記回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の25℃におけるヤング率に対する125℃におけるヤング率の比が0.8以上であることを特徴とする回路基板用絶縁材。

【請求項3】 前記補強材が、有機繊維又はガラス繊維の少なくとも一方を主成分とする不織布あるいは織布からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の回路基板用絶縁材。

【請求項4】 前記有機繊維が、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステルおよびポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の回路基板用絶縁材。

【請求項5】 前記補強材が、無機フィラーであることを特徴とする請求項1又は2に記載の回路基板用絶縁材。

【請求項6】 前記無機フィラーが、アルミナ、シリカ、窒化アルミニウム、難燃効果を有する水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムからなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載の回路基板用絶縁材。

【請求項7】 非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層された2層以上の回路基板であって、少なくとも最外層の前記絶縁層が、請求項1～6のいずれかに記載の回路基板用絶縁材を硬化させてなることを特徴とする回路基板。

【請求項8】 非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層され、かつ非ハロゲン系難燃剤を少なくとも内層の前記絶縁層に含む4層以上の回路基板であって、最外層の前記絶縁層が含む前記非ハロゲン系難燃剤の含有率が、内層の前記絶縁層が含む前記非ハロゲン系難燃剤の含有率より小さいことを特徴とする回路基板。

【請求項9】 非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層され、かつ非ハロゲン系難燃剤を少なくとも内層の前記絶縁層に含む4層以上の回路基板であって、最外層の前記絶縁層の125℃におけるヤング率が、内層の前記絶縁層の125℃におけるヤング率より大きいことを特徴とする回路基板。

【請求項10】 少なくとも前記内層の絶縁層が、非ハロゲン系樹脂と、補強材として有機繊維又はガラス繊維の少なくとも一方を主成分とする不織布あるいは織布を少なくとも含むことを特徴とする請求項8又は9に記載

の回路基板。

【請求項11】 前記有機繊維が、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステルおよびポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項10に記載の回路基板。

【請求項12】 少なくとも前記内層の絶縁層が、非ハロゲン系樹脂と無機フィラーとを少なくとも含むことを特徴とする請求項8又は9に記載の回路基板。

10 【請求項13】 前記無機フィラーが、アルミナ、シリカ、窒化アルミニウム、難燃効果を有する水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムからなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項12に記載の回路基板。

【請求項14】 非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層された4層以上の回路基板であって、少なくとも最外層の前記絶縁層が難燃性化合物からなり、かつ前記難燃性化合物からなる絶縁層以外の層に非ハロゲン系難燃剤を含むことを特徴とする回路基板。

20 【請求項15】 前記難燃性化合物が、ポリイミド、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテルおよびポリエーテルスルホンからなる群から選択された少なくとも1種であるとともに、前記最外層の絶縁層がフィルムから構成されることを特徴とする請求項14に記載の回路基板。

【請求項16】 非ハロゲン系の回路基板用絶縁材の両面に非ハロゲン系の樹脂シートを重ね、さらにその両面に離形性フィルムを重ねて圧着して積層体を形成する工程と、離形性フィルムを具備した前記積層体に貫通孔を所望の位置に形成する工程と、前記貫通孔に導電性ペーストを充填する工程と、前記貫通孔に前記導電性ペーストを充填した前記積層体から前記離形性フィルムのみを剥離する工程と、前記離形性フィルムを剥離した積層体の両面に金属箔を重ねる工程と、前記積層体を加熱加圧して前記金属箔と前記積層体とを接合し、かつ前記貫通孔に充填された前記導電性ペーストを圧縮硬化してビアを形成する工程と、前記金属箔に所望の回路パターンを形成する工程とを含む工程を少なくとも1回以上繰り返してなる回路基板の製造方法であって、前記樹脂シートおよび前記回路基板用絶縁材がそれぞれ非ハロゲン系難燃剤を含み、かつ前記樹脂シートの前記難燃剤の含有率が前記回路基板用絶縁材の前記難燃剤の含有率より大きいことを特徴とする回路基板の製造方法。

【請求項17】 非ハロゲン系の回路基板用絶縁材の両面に樹脂層を片面に具備した離形性フィルムを前記樹脂層側で重ねて圧着して積層体を形成する工程と、離形性フィルムを具備した前記積層体に貫通孔を所望の位置に形成する工程と、前記貫通孔に導電性ペーストを充填する工程と、前記貫通孔に前記導電性ペーストを充填した

50

(3)

特開2002-353580

3

前記積層体から前記離型性フィルムのみを剥離する工程と、前記離型性フィルムを剥離した積層体の両面に金属箔を重ねる工程と、前記積層体を加熱加圧して前記金属箔と前記積層体とを接着し、かつ前記貫通孔に充填された前記導電性ペーストを圧縮硬化してビアを形成する工程と、前記金属箔に所望の回路パターンを形成する工程とを含む工程を少なくとも1回以上繰り返してなる回路基板の製造方法であって、前記樹脂層および前記回路基板用絶縁材がそれぞれ非ハロゲン系難燃剤を含み、かつ前記樹脂層の前記難燃剤の含有率が前記回路基板用絶縁材の前記難燃剤の含有率より大きいことを特徴とする回路基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器に使用する回路基板に関するものであり、特に地球環境に対して負荷の小さい非ハロゲン系材料を用いた回路基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】回路基板は、安全性の観点から火災防止を目的に難燃剤を絶縁層の樹脂に添加あるいは反応させて難燃化している。この難燃剤として、高い難燃効果を有し、かつ回路基板における基板特性を確保しやすい臭素系難燃剤が主に使われている。しかし、近年、地球規模での環境対策意識が高まる中、回路基板を焼却処分する際、この臭素をはじめとするハロゲン系難燃剤が燃焼条件によっては有毒ガスを発生すると問題視されている。これに伴い、回路基板の環境対応材料の研究開発が進められ、特に絶縁材料のハロゲンフリー化が急速に進められている。

【0003】一般的にハロゲンフリー化された回路基板（以下、非ハロゲン系回路基板という）において、従来のハロゲン系難燃剤を使用した回路基板（以下、ハロゲン系回路基板という）と同等の難燃性、すなわちUL94-V0レベル（炎を取去った後の有炎燃焼時間が10秒以内）の難燃性を目標として様々な開発が進められている。その従来の技術として、リン系、窒素系等の非ハロゲン系難燃剤、あるいは金属水酸化物等の数種類を組み合わせて絶縁層に添加するような材料配合による技術、また、絶縁層の樹脂骨格にリン、窒素、ケイ素等の難燃効果のある元素を組み込む技術、あるいは化学構造的に燃焼性を低下させるような樹脂、具体的には芳香環濃度を大きくするような化学構造を持つ樹脂を用いる技術、さらには充填剤的な難燃剤ではその表面処理および充填プロセスからの技術等によって非ハロゲン系回路基板が開発されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の非ハロゲン系回路基板は、そのハロゲンフリー化とUL94-V0レベルの難燃性とを両立するために、上記したような絶縁材

4

料の開発が主に行われている。しかし、従来技術において、回路基板の難燃性は十分に確保できるが、配線層と絶縁層との接着強度（以下、ピール強度という）の低下をはじめとする機械強度、あるいはガラス転移温度の低下をはじめとする耐熱性等における基板特性の低下が否めない。このような基板特性の低下を改善する試みとして、上記のような材料組成、あるいは樹脂および難燃剤における化学構造面での開発といった従来技術を発展させるような開発が中心に行われているが、回路基板の構造からの改善による技術開発はほとんど見当たらない。

【0005】そこで、本発明は前記従来の問題を解決するため、回路基板のハロゲンフリー化と難燃化との両立は勿論のこと、ハロゲンフリー化による基板特性の低下を回路基板あるいはその絶縁材料の構成によって改善することを目的とする。すなわち、種々の非ハロゲン系の難燃剤を効率よく回路基板に適用し、その難燃剤による不具合を改善することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】以下の本発明の説明の前

20 に用語の意味を説明をする。本発明における「非ハロゲン系」とは、ハロゲン化合物を含まないことを意味し、樹脂の反応残基および不純物のハロゲンは対象外とする。また、「非ハロゲン系難燃剤」とは、難燃効果を有する物質であるが、本発明では水酸化アルミニウムあるいは水酸化マグネシウム等の難燃効果を有する無機フィラーは含まず、難燃効果のある有機物あるいは有機物塩のことを意味する。ただし、水酸化アルミニウムあるいは水酸化マグネシウム等の難燃効果を有する無機フィラーは、「無機フィラー」の語句に含まれる。

30 【0007】前記目的を達成するため、本発明の第1の回路基板用絶縁材は、半硬化状態の非ハロゲン系樹脂と補強材とからなり、かつその樹脂が非ハロゲン系難燃剤を含む回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材の表面から内部方向にその難燃剤の含有率が小さくなることを特徴とする。

【0008】また、本発明の第2の回路基板用絶縁材は、半硬化状態の非ハロゲン系樹脂と補強材とからなり、かつその樹脂が非ハロゲン系難燃剤を含む回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の125℃におけるヤング率の、その硬化物の25℃におけるヤング率に対する比が0.8以上であることを特徴とする。

【0009】また、本発明の第1の回路基板は、非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層された2層以上の回路基板であって、少なくとも最外層の絶縁層に前記第1あるいは第2の回路基板用絶縁材のいずれかを用いて構成することを特徴とする。

【0010】先ず、本発明の第1の回路基板用絶縁材を用いた回路基板について説明する。この構成であれば、配線層と絶縁層との界面近傍における難燃剤の濃度が大

50

(4)

特開2002-353580

5

6

きく、一方、絶縁層内部における難燃剤の濃度は小さくなる。一般的な非ハロゲン系難燃剤、例えばリン系難燃剤は熱可塑効果を有するため、回路基板の耐熱性が低下する。しかし、この構成であれば、配線層と絶縁層との界面近傍のみ可塑化されるが、絶縁層内部は可塑化され難くなる。したがって、配線層と絶縁層との界面近傍では、この熱可塑効果によって逆に配線層と絶縁層との間の熱膨張差による歪みを緩和することができるため、本発明の第1の回路基板用絶縁材を用いた回路基板はビール強度をハロゲン系回路基板と同等以上にすることができる。さらに、絶縁層内部は難燃剤による影響が小さいため、従来のハロゲン系回路基板並みの耐熱性を確保することができる。また、絶縁層表面近傍における難燃剤の濃度が大きくなり、表面の難燃性が良好となるため、所望の難燃性を確保するための難燃剤の必要量を少なくすることができる。

【0011】次に、本発明の第2の回路基板用絶縁材を用いて回路基板を作製した場合について説明する。この構成であれば、絶縁層のヤング率において、 $(125^{\circ}\text{Cのヤング率}) / (25^{\circ}\text{Cのヤング率})$ が0.8以上となる回路基板を提供できる。ヤング率の比がこの範囲に収まるように種々の非ハロゲン系難燃剤を用いて絶縁材料の組成を決定すれば、高温時におけるビール強度、熱膨張係数（特に厚み方向）等の熱的な基板特性において、ハロゲン系回路基板並みの水準を非ハロゲン系回路基板で容易に達成することができ、さらに基板信頼性についても同様のことである。したがって、このヤング率の比を指標とすることで、ハロゲン系回路基板と同水準の基板特性を有する非ハロゲン系回路基板の材料開発を極めて容易にすることができる。なお、 125°C のヤング率で規定したことは、実使用上、回路基板が到達しうる温度を想定しているためである。

【0012】また、本発明の第2の回路基板は、非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層され、かつ非ハロゲン系難燃剤を少なくとも内層の絶縁層に含む4層以上の回路基板であって、最外層の絶縁層における難燃剤の含有率が、内層すなわち最外層を除く絶縁層における難燃剤の含有率より小さいことを特徴とする。

【0013】この構成であれば、最外層に位置する絶縁層における非ハロゲン系難燃剤の含有率が通常必要とされる含有率（例えば、UL94-V0クラスの難燃を確保するための含有率）より小さいため、その難燃剤によるビール強度の低下を抑制することができる。また、最外層における難燃剤の含有率が小さいため、回路基板の耐熱性も十分に確保できる。さらに、最外層の絶縁層における難燃剤の減少分を内層絶縁層に加えても、部品が実装される最外層の配線層のビール強度の低下は起こることはなく、必要とする難燃性を十分に確保できる。

【0014】また、本発明の第3の回路基板は、非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層され、かつ非ハロ

ゲン系難燃剤を少なくとも内層の絶縁層に含む4層以上の回路基板であって、 125°C における最外層の絶縁層のヤング率が、内層すなわち最外層を除く絶縁層のそれより大きいことを特徴とする。絶縁層における非ハロゲン系難燃剤の含有率が通常必要とされる含有率（UL94-V0クラスの難燃を確保するための含有率）であれば、基板特性（ビール強度、耐熱性等）の低下が大きくなる可能性がある。しかし、本発明の第3の回路基板の構成であれば、このような絶縁層を回路基板の内層に配置して、最外層に耐熱性のより高い絶縁層、すなわち 125°C におけるヤング率が内層の絶縁層より大きな絶縁層を配置させることで、非ハロゲン系で耐熱性が十分確保できる回路基板を提供することができる。また、最外層の耐熱性の低下を極めて良好に抑制できるため、高温時のビール強度の低下も極めて小さい。さらに、難燃化については回路基板全体として必要な難燃剤を内層に添加することで十分に確保できる。

【0015】また、本発明の第4の回路基板は、非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層された4層以上の回路基板であって、少なくとも最外層の絶縁層が難燃性化合物からなり、かつその難燃性化合物からなる層を除く絶縁層に非ハロゲン系難燃剤を含むことを特徴とする。本発明の第3の回路基板とほぼ同様の構成で、かつ同様の効果はあるが、より耐熱性の高い非ハロゲン系回路基板を提供することができる。すなわち、最外層の絶縁層に難燃剤が全くといって良いほど用いられていない難燃性化合物を配置することができるためである。

【0016】また、本発明の第1の回路基板の製造方法は、非ハロゲン系の回路基板用絶縁材の両面に非ハロゲン系の樹脂シートを重ね、さらにその両面に離形性フィルムを重ねて圧着して積層体を形成する工程と、その離形性フィルムを具備した積層体に貫通孔を所望の位置に形成する工程と、その貫通孔に導電性ペーストを充填する工程と、その導電性ペーストを充填された積層体から離型性フィルムのみを剥離する工程と、その離型性フィルムが剥離された積層体の両面に金属箔を重ねる工程と、さらにこの積層体を加熱加圧して金属箔と積層体とを接合し、かつ貫通孔に充填された導電性ペーストを圧縮硬化してビアを形成する工程と、その積層体の金属箔に所望の回路パターンを形成する工程とを含む工程を少なくとも1回以上繰り返してなる回路基板の製造方法であって、樹脂シートおよび回路基板用絶縁材がそれぞれ非ハロゲン系難燃剤を含み、かつ樹脂シートにおける難燃剤の含有率が回路基板用絶縁材の含有率より大きいことを特徴とする。この製造方法であれば、本発明の第1の回路基板用絶縁材を用いた本発明の第1の回路基板と同様の回路基板を提供することができ、さらに完全IVH（インタースティシャルピアホール）構造の回路基板を構成することができるため、非ハロゲン系の高密度実装用の回路基板を提供することができる。

10

20

30

40

50

(5)

特開2002-353580

7

【0017】また、本発明の第2の回路基板の製造方法は、非ハロゲン系の回路基板用絶縁材の両面に樹脂層を片面に具備した離形性フィルムを樹脂層側で重ねて圧着して積層体を形成する工程と、離形性フィルムを具備した積層体に貫通孔を所望の位置に形成する工程と、その貫通孔に導電性ペーストを充填する工程と、貫通孔に導電性ペーストが充填された積層体から離型性フィルムのみを剥離する工程と、その離型性フィルムを剥離した積層体の両面に金属箔を重ねる工程と、その積層体を加熱加圧して金属箔と積層体とを接着し、かつ貫通孔に充填された導電性ペーストを圧縮硬化してビアを形成する工程と、その積層体の金属箔に所望の回路パターンを形成する工程を含む工程を少なくとも1回以上繰り返してなる回路基板の製造方法であって、樹脂層および回路基板用絶縁材がそれぞれ非ハロゲン系難燃剤を含み、かつ離形フィルムの樹脂層における難燃剤の含有率が回路基板用絶縁材の含有率より大きいことを特徴とする。この製造方法においても、本発明の第1の回路基板用絶縁材を用いた本発明の第1の回路基板と同様の回路基板を提供することができ、さらに完全IVH構造の回路基板を構成することができるため、非ハロゲン系の高密度実装用の回路基板を提供することができる。

【0018】なお、本発明の回路基板において、PSR(Photo Solder Resist)等は必要に応じて設けても良いが、その際PSRも非ハロゲン系でなければならない。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明についてさらに具体的に説明するため、それぞれの実施の形態について以下に説明する。

【0020】本発明の第1の回路基板用絶縁材は、半硬化状態の非ハロゲン系樹脂と補強材とからなり、かつその樹脂が非ハロゲン系難燃剤を含む回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材の表面から内部方向にその難燃剤の含有率が小さくなることを特徴とする。この構成において、難燃剤の総含有量は、所望とする難燃性、例えばUL94-V0レベルを確保できる含有量であれば良く、また、絶縁材内部における難燃剤の含有量が0であっても構わない。また、その難燃剤の含有率が表面から内部方向に小さくなることは、必ずしも連続した濃度勾配を持つ必要はなく、表層部分(絶縁材厚みに対して最大25%までの深さ)と内層部分における難燃剤の濃度がそれぞれ異なり、内層部分が小さければ良い。したがって、表層から内部への難燃剤の濃度勾配が非連続であっても構わない。

【0021】また、本発明の回路基板用絶縁材の補強材が、有機繊維又はガラス繊維の少なくとも一方を主成分とする不織布あるいは織布からなることが好ましく、これらの補強材を用いれば、回路基板における絶縁層の機械強度、寸法安定性、薄型化等に優れた回路基板用絶縁

8

材を提供することができ、また、絶縁材料としてのハンドリング性が極めて良好になる。また、その補強材が有機繊維を主成分とする場合、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステルおよびポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましく、これらのような高耐熱性有機繊維を用いれば、回路基板における絶縁層の機械特性が良好になることは勿論のことであり、軽量化、低誘電率化に優れた回路基板用絶縁材を提供することができる。また、これらのような有機繊維であれば、繊維自身が難燃性あるいは自己消火性を有するため、回路基板の難燃性を損なうことはない。さらに、この補強材の構成が有機繊維とガラス繊維との混合体であっても構わない。また、本発明の回路基板用絶縁材の補強材が、無機フィラーであることも好ましく、回路基板の絶縁層における機械特性が良好になることは勿論のことであり、寸法安定性、低熱膨張化に優れた回路基板用絶縁材を提供することができる。その無機フィラーはアルミナ、シリカ等良く、さらに回路基板の高放熱化には窒化アルミニウム等が有用である。また、無機フィラーに難燃効果を有する水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを用いれば回路基板の難燃性が高まるので、より好ましい。以下に具体的な実施の形態を示す。

【0022】まず、第1の回路基板用絶縁材における実施の形態1〜4で用いた材料について説明する。

【0023】樹脂は、主剤にクレゾールノボラック型エポキシ(エポキシ当量:214)、硬化剤にフェノールノボラック(OH当量:105)を用いてなるエポキシ樹脂である。非ハロゲン系難燃剤には、縮合リン酸エステル(P含有率:9質量%)を用いた。

【0024】(実施の形態1)実施の形態1における回路基板用絶縁材は、縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂をガラス織布(厚み:100 μ m)に含浸した回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材の表面から内部方向にリン原子の含有率が小さくなった構成である。この構成において、樹脂量は60質量%であり、表面から15 μ mまでの樹脂中におけるP含有率は2.0質量%であり、それ以外の樹脂中のP含有率は1.0質量%である。

【0025】(実施の形態2)実施の形態2における回路基板用絶縁材は、縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂をアラミド不織布(厚み:100 μ m)に含浸した回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材の表面から内部方向にリン原子の含有率が小さくなった構成である。この構成において、樹脂量は52質量%であり、表面から10 μ mまでの樹脂中におけるP含有率は2.2質量%であり、それ以外の樹脂中のP含有率は1.0質量%である。

【0026】(実施の形態3)実施の形態3における回路基板用絶縁材は、縮合リン酸エステルを添加したエポ

(6)

特開2002-353580

10

9
キシ樹脂とアルミナ（粒径：5 μm）とからなるシート（厚み：120 μm）を半硬化状態にした回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材の表面から内部方向にリン原子の含有率が小さくなった構成である。この構成において、樹脂量は40質量%であり、表面から5 μmまでの樹脂中におけるP含有率は1.5質量%であり、それ以外の樹脂中のP含有率は1.0質量%である。

【0027】（実施の形態4）実施の形態4における回路基板用絶縁材は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂と水酸化アルミニウム（粒径：8 μm）とからなるシート（厚み：100 μm）を半硬化状態にした回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材の表面から内部方向にリン原子の含有率が小さくなった構成である。この構成において、樹脂量は10質量%であり、表面から5 μmまでの樹脂中におけるP含有率は1.0質量%であり、それ以外の樹脂中のP含有率は0質量%である。

【0028】本発明の第1の回路基板用絶縁材は、実施の形態1～4に限定されるものではなく、例えば実施の形態1～3等は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の難燃効果を有する無機フィラーをさらに添加しても良く、この場合、回路基板をより難燃化することができる。また、樹脂についても実施の形態1～4のようなエポキシでなくとも、例えばポリイミド樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂等の熱硬化性のものであれば良い。難燃剤に関しても縮合リン酸エステル等のリン系以外に、グアニジン系あるいはメラミン系等の窒素系でも良く、それら単独あるいは併用でも良い。

【0029】次に、本発明の第2の回路基板用絶縁材は、半硬化状態の非ハロゲン系樹脂と補強材とからなり、かつその樹脂が非ハロゲン系難燃剤を含む回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の125℃におけるヤング率が、その硬化物の25℃におけるヤング率に対して0.8以上であることを特徴とする。この構成であれば、高温時におけるピール強度、熱膨張係数等の熱的な基板特性において、ハロゲン系回路基板並みの水準を容易に達成することができる。また、ヤング率の比がこの範囲に収まるよう、換言すれば、このヤング率の比を指標とすることで、ハロゲン系回路基板と同水準の基板特性を有する非ハロゲン系回路基板の材料開発を容易にすることができる。

【0030】また、その補強材が有機繊維を主成分とする場合、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステルおよびポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましく、これらのような高耐熱性有機繊維を用いれば、回路基板における絶縁層の機械特性が良好になることは勿論のことであり、軽量化、低誘電率化に優れた回路基板用

絶縁材を提供することができる。また、これらのような有機繊維であれば、繊維自身が難燃性あるいは自己消火性を有するため、回路基板の難燃性を損なうことはない。さらに、この補強材の構成が有機繊維とガラス繊維との混合体であっても構わない。また、本発明の回路基板用絶縁材の補強材が、無機フィラーであることも好ましく、回路基板の絶縁層における機械特性が良好になることは勿論のことであり、寸法安定性、低熱膨張化に優れた回路基板用絶縁材を提供することができる。その無機フィラーはアルミナ、シリカ等で良く、さらに回路基板の高放熱化には窒化アルミニウム等が有用である。また、無機フィラーに難燃効果を有する水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを用いれば回路基板の難燃性が高まるので、より好ましい。以下に具体的な実施の形態を示す。

【0031】まず、第2の回路基板用絶縁材における実施の形態5～8で用いた材料について説明する。

【0032】樹脂は、主剤にクレゾールノボラック型エポキシ（エポキシ当量：214）、硬化剤にフェノールノボラック（OH当量：105）を用いてなるエポキシ樹脂である。非ハロゲン系難燃剤には、レゾルシニルジフェニルホスフェート（反応性RDP、P含有率：11質量%）あるいは縮合リン酸エステル（P含有率：9質量%）を併用した。

【0033】（実施の形態5）実施の形態5における回路基板用絶縁材は、反応性RDPを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂をガラス織布（厚み：100 μm）に含浸した回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の125℃におけるヤング率が9.2 GPaであり、25℃におけるヤング率が10.0 GPaである。このヤング率の比、すなわち（125℃におけるヤング率）／（25℃におけるヤング率）が0.92となる。この構成において、樹脂量は60質量%であり、樹脂中のP含有率は2.0質量%である。

【0034】（実施の形態6）実施の形態6における回路基板用絶縁材は、反応性RDPおよび縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂をガラス織布（厚み：100 μm）に含浸した回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の125℃におけるヤング率が9.8 GPaであり、25℃におけるヤング率が11.0 GPaである。このヤング率の比、すなわち（125℃におけるヤング率）／（25℃におけるヤング率）が0.89となる。この構成において、樹脂量は60質量%であり、樹脂中のP含有率は1.8質量%であり、反応性RDPのPと縮合リン酸エステルのPとの質量比が3：7である。

【0035】（実施の形態7）実施の形態7における回路基板用絶縁材は、反応性RDPを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂をアラミド不織布（厚み：100 μm）に含浸した回路基板用絶縁材であって、この回路基板用

(7)

特開 2002-353580

11

絶縁材を硬化した硬化物の 125℃におけるヤング率が 6.4 GPa であり、25℃におけるヤング率が 7.0 GPa である。このヤング率の比、すなわち (125℃におけるヤング率) / (25℃におけるヤング率) が 0.91 となる。この構成において、樹脂量は 52 質量%であり、樹脂中の P 含有率は 2.5 質量%である。

【0036】(実施の形態 8) 実施の形態 8 における回路基板用絶縁材は、反応性 RDP および縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂をアラミド不織布 (厚み: 100 μm) に含浸した回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の 125℃におけるヤング率が 6.2 GPa であり、25℃におけるヤング率が 7.2 GPa である。このヤング率の比、すなわち (125℃におけるヤング率) / (25℃におけるヤング率) が 0.86 となる。この構成において、樹脂量は 52 質量%であり、樹脂中の P 含有率は 2.0 質量%であり、反応性 RDP の P と縮合リン酸エステルの P との質量比が 3:7 である。

【0037】次に、トリフェニルグリシジルエーテルメタンに 9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナトレン-10-オキsidを反応させた P 含有エポキシ樹脂 (エポキシ当量: 340, P 含有量: 4 質量%) を主剤にした実施の形態について示す。この場合、難燃剤があらかじめ絶縁樹脂の骨格に導入されているため、難燃剤による耐熱性の低下をある程度抑制できる。

【0038】(実施の形態 9) 実施の形態 9 における回路基板用絶縁材は、半硬化状態の P 含有エポキシ樹脂をアラミド不織布 (厚み: 100 μm) に含浸した回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の 125℃におけるヤング率が 6.5 GPa であり、25℃におけるヤング率が 6.8 GPa である。このヤング率の比、すなわち (125℃におけるヤング率) / (25℃におけるヤング率) が 0.96 となる。この構成において、樹脂量は 52 質量%であり、樹脂中の P 含有率は 2.5 質量%である。

【0039】(実施の形態 10) 実施の形態 10 における回路基板用絶縁材は、縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態の P 含有エポキシ樹脂をアラミド不織布 (厚み: 100 μm) に含浸した回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の 125℃におけるヤング率が 6.3 GPa であり、25℃におけるヤング率が 7.0 GPa である。このヤング率の比、すなわち (125℃におけるヤング率) / (25℃におけるヤング率) が 0.90 となる。この構成において、樹脂量は 52 質量%であり、樹脂中の P 含有率は 2.0 質量%である。P 含有エポキシ樹脂の P と縮合リン酸エステルの P との質量比が 3:7 である。

【0040】次に、補強材に無機フィラーを使用した本発明の第 2 の回路基板用絶縁材の実施の形態について示す。

12

【0041】(実施の形態 11) 実施の形態 11 における回路基板用絶縁材は、反応性 RDP を添加した半硬化状態のエポキシ樹脂とシリカ (粒径: 5 μm) とからなるシート (厚み: 120 μm) を半硬化状態にした回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の 125℃におけるヤング率が 13.6 GPa であり、25℃におけるヤング率が 14.2 GPa である。このヤング率の比、すなわち (125℃におけるヤング率) / (25℃におけるヤング率) が 0.96 となる。この構成において、樹脂量は 10 質量%であり、樹脂中の P 含有率は 1.5 質量%である。

【0042】(実施の形態 12) 実施の形態 12 における回路基板用絶縁材は、半硬化状態のエポキシ樹脂と水酸化アルミニウム (粒径: 8 μm) とからなるシート

(厚み: 120 μm) を半硬化状態にした回路基板用絶縁材であって、この回路基板用絶縁材を硬化した硬化物の 125℃におけるヤング率が 13.7 GPa であり、25℃におけるヤング率が 14.0 GPa である。このヤング率の比、すなわち (125℃におけるヤング率) / (25℃におけるヤング率) が 0.98 となる。この構成において、樹脂量は 10 質量%であり、樹脂中の P 含有率は 0 質量%である。

【0043】本発明の第 2 の回路基板用絶縁材は、実施の形態 5~12 に限定されるものではなく、例えば実施の形態 5~10 等は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の難燃効果を有する無機フィラーをさらに添加しても良く、この場合より回路基板の難燃性を高めることができる。また、無機フィラーは実施の形態 11 および 12 で使用したものに限定されるものでなく、アルミナ、窒化アルミニウム等で良く、さらに難燃効果を有する水酸化マグネシウムでも良い。また、樹脂についても実施の形態 5~12 のようなエポキシでなくとも、例えばポリイミド樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂等の熱硬化性のものであれば良い。難燃剤に関してもリン系以外に、グアニジン系あるいはメラミン系等の窒素系でも良く、それら単独あるいは併用でも良い。

【0044】次に、本発明の第 1 の回路基板は、非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層された 2 層以上の回路基板であって、少なくとも最外層の絶縁層が本発明の第 1 又は第 2 の回路基板用絶縁材を硬化させてなることが特徴であり、層間の電気的接続の手法は特に問わない。例えば、スルーホール、めっきビア、ペーストビア等で良く、高密度用回路基板であれば、短配線および微細配線パターンが要求されるので IVH 構造を有することが好ましく、その IVH がめっきビア、フィルドめっきビアあるいはペーストビアであることが好ましい。特にペーストビアの場合、導電性粒子、例えば金、銀、銅、ニッケル、インジウム、パラジウムあるいはそれらの合金と、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂とからなるこ

(8)

特開2002-353580

13

とが好ましく、回路基板の成形の際に圧縮硬化することで電氣的接続を確保できることが好ましい。さらに、回路基板の層数についても2層以上であれば、特に限定はなく、多層基板であっても良く、各絶縁層の厚みが同一でなくとも良い。

【0045】本発明の第1又は第2の回路基板用絶縁材を用いて銅張積層板(回路基板)を作製し、さらに比較例を用いて本発明の第1の回路基板について説明する。なお、銅張積層板は、実施の形態1~12のそれぞれの回路基板用絶縁材の両面に銅箔を重ね、真空熱プレスで200℃、1時間加熱加圧して作製した。そして、それぞれの銅張積層板の難燃性および25℃、125℃におけるピール強度について比較して説明する。難燃性についてはUL94難燃性試験法を用いた。ピール強度については、銅張積層板を10mm幅で切り出し、それを支持材(厚み:1.6mm)に接着剤で貼り付けた後、銅箔を90°方向に引き剥がしたときの強度である。なお、クロスヘッドスピードは、20mm/分とし、25mm引き剥がしたときの平均である。その結果を表1に示す。なお、比較例1および2の回路基板用絶縁材について以下に示す。

14

【0046】(比較例1)比較例1における回路基板用絶縁材は、縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂をガラス不織布(厚み:100μm)に含浸した回路基板用絶縁材であって、その難燃剤は均一に存在しており、絶縁層樹脂中におけるP含有率は1.8質量%である。また、(125℃におけるヤング率)/(25℃におけるヤング率)は0.7であり、樹脂量は60質量%である。なお、使用した材料についてはすでに述べたものと同様である。

【0047】(比較例2)比較例2における回路基板用絶縁材は、縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂をアラミド不織布(厚み:100μm)に含浸した回路基板用絶縁材であって、その難燃剤は均一に存在しており、絶縁層樹脂中におけるP含有率は2.2質量%である。また、(125℃におけるヤング率)/(25℃におけるヤング率)は0.6であり、樹脂量は52質量%である。なお、使用した材料についてはすでに述べたものと同様である。

【0048】

【表1】

	難燃性	ピール強度* (25℃)	ピール強度* (125℃)
実施の形態1	V0	○	○
実施の形態2	V0	○	△
実施の形態3	V0	○	○
実施の形態4	V0	○	○
実施の形態5	V0	○	○
実施の形態6	V0	○	○
実施の形態7	V0	△	○
実施の形態8	V0	○	○
実施の形態9	V0	△	○
実施の形態10	V0	○	○
実施の形態11	V0	○	○
実施の形態12	V0	○	○
比較例1	V0	△	×
比較例2	V0	×	×

*ピール強度

25℃ ○:1.4kN/m以上、△:1.0~1.4kN/m、×:1.0kN/m未満

125℃ ○:1.2kN/m以上、△:1.0~1.2kN/m、×:1.0kN/m未満

【0049】表1より、すべての回路基板において難燃性はUL94-V0レベルに達している。一方、ピール強度においては、125℃において比較例1および2が1.0kN/m未満の値を示した。しかし、本発明の第1又は第2の回路基板用絶縁材を用いた回路基板(実施の形態1~12)の場合、25℃および125℃のいずれも1.0kN/m以上の強度を十分に確保した。特に25℃の常温では第1の回路基板用絶縁材を用いた回路基板(実施の形態1~4)が優れており、一方、125

℃の高温では第2の回路基板用絶縁材を用いた回路基板(実施の形態5~12)が優れていることがわかる。以上より、本発明の回路基板用絶縁材を用いた回路基板、すなわち本発明の第1の構成の回路基板であれば、非ハロゲン系回路基板のピール強度の向上ができる。

【0050】次に、本発明の第2の回路基板は、非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層され、かつ非ハロゲン系難燃剤を少なくとも内層の絶縁層に含む4層以上の回路基板であって、最外層の絶縁層における難燃剤の

(9)

特開2002-353580

15

含有率が、内層すなわち最外層を除く絶縁層における難燃剤の含有率より小さいことを特徴とする。この構成において、難燃剤の総含有量は、所望とする難燃性、例えばUL94-V0レベルを回路基板全体として確保できる含有量であれば良く、可能な限り最外層における難燃剤の含有率が少ないことが好ましく、その含有率が0であっても構わない。これは、一般的に非ハロゲン系難燃剤の添加量の増加に伴い、絶縁層の耐熱性および機械特性が低下するためである。また、最外層以外のそれぞれの絶縁層における難燃剤の含有率は必ずしも同一でなくとも良い。

【0051】また、少なくとも内層の絶縁層が、非ハロゲン系樹脂と、補強材として不織布あるいは織布を少なくとも含み、全絶縁層の補強材が不織布あるいは織布であっても良く、さらにこれらが有機繊維又はガラス繊維の少なくとも一方を主成分とすることが好ましく、回路基板における絶縁層の機械強度の向上、寸法安定性、薄型化等に有用である。また、その補強材が有機繊維を主成分とする場合、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステルおよびポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましく、これらのような高耐熱性有機繊維を用いれば、回路基板における絶縁層の機械特性が良好であることは勿論であり、軽量化、低誘電率化が容易である。さらに、これらのような有機繊維であれば、繊維自身に難燃性あるいは自己消火性を有するため、回路基板の難燃性を損なうことはない。この補強材の構成が有機繊維とガラス繊維との混合体であっても構わない。また、本発明の第2の回路基板の少なくとも内層の絶縁層が非ハロゲン系樹脂と無機フィラーとを少なくとも含むことも好ましく、この場合、回路基板の機械特性が良好であることは勿論であり、寸法安定性、低熱膨張化に優れた回路基板を提供することができる。その無機フィラーはアルミナ、シリカ等で良く、さらに回路基板の高放熱化には窒化アルミニウム等が有用である。また、無機フィラーに難燃効果を有する水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを用いれば、回路基板をより難燃化することができるのでより好ましい。

【0052】以下に図面を用いてさらに本発明の第2の回路基板について説明する。図1は、本発明の第2の回路基板における4層回路基板の構成を模式化して示す断面図である。図1は、内層の絶縁層102と最外の絶縁層103と配線層104および105が交互に積層された4層からなる回路基板101であり、層間の電気接続はスルーホール106とIVH107で確保された構成である。本発明の第2の回路基板によれば、最外の絶縁層103における非ハロゲン系難燃剤の含有率が内層の絶縁層102より小さくなることを特徴とする。なお、本発明の回路基板は、層間の電気的接続の手法は特に問わない。例えば、スルーホール、めっきビア、ペースト

16

ビア等で良く、高密度用回路基板であれば、短配線および微細配線パターンが要求されるのでIVH構造であることが好ましく、そのIVHがめっきビア、フィールドめっきビアあるいはペーストビアであることが好ましい。特にペーストビアの場合、導電性粒子、例えば金、銀、銅、ニッケル、インジウム、パラジウムあるいはそれらの合金と、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂とからなることが好ましく、回路基板の成形の際に圧縮硬化することで電気的接続を確保できることが好ましい。また、スルーホール106は必要に応じて設ければ良い。さらに、配線層104および105についても特に限定はなく、フルアディティブ、セミアディティブ、サブトラクティブ法等で形成すれば良い。また、回路基板の層数についても4層以上であれば、特に限定はなく、多層基板であっても良く、さらに各絶縁層の厚みが同一でなくとも良い。

【0053】次に、本発明の第2の回路基板における実施の形態13~17で用いた材料について説明する。なお、本発明の第2の回路基板における効果は、層間の電気的接続の手法および配線層には左右されないため、絶縁層の構成のみを示す。

【0054】樹脂は、主剤にクレゾールノボラック型エポキシ（エポキシ当量：214）、硬化剤にフェノールノボラック（OH当量：105）を用いてなるエポキシ樹脂である。非ハロゲン系難燃剤には、縮合リン酸エステル（P含有量：9質量%）を用いた。

【0055】（実施の形態13）図1の絶縁層102および103は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をガラス織布（厚み：100 μ m）に含浸した形態であり、その樹脂量は55質量%である。そして、それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102において2質量%、絶縁層103において1.0質量%である。

【0056】（実施の形態14）図1の絶縁層102および103は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をアラミド不織布（厚み：100 μ m）に含浸した形態であり、その樹脂量は50質量%である。そして、それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102において2.5質量%、絶縁層103において1.0質量%である。

【0057】（実施の形態15）図1の絶縁層102は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をアラミド不織布（厚み：100 μ m）に含浸し、絶縁層103は縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をガラス織布（厚み：100 μ m）に含浸した形態であり、それぞれの樹脂量はいずれも50質量%である。そして、それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102において2.2質量%、絶縁層103において1質量%である。

【0058】（実施の形態16）図1の絶縁層102

(10)

特開2002-353580

17

は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をガラス繊維布（厚み：100 μ m）に含浸し、絶縁層103は、エポキシ樹脂にシリカが充填された形態（厚み：50 μ m）であり、それぞれの樹脂量は50質量%および40質量%である。それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102において2質量%、絶縁層103において0.7質量%である。

【0059】（実施の形態17）図1の絶縁層102は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をガラス繊維布（厚み：100 μ m）に含浸し、絶縁層103は、エポキシ樹脂に難燃性を有する水酸化アルミニウムが高充填された形態（厚み：50 μ m）であり、それぞれの樹脂量は50質量%および10質量%である。それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102において2質量%、絶縁層103においては0質量%である。

【0060】本発明の第2の回路基板は、実施の形態13～17に限定されるものではなく、例えば実施の形態13～16等は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の難燃効果を有する無機フィラーをさらに添加しても良く、この場合より回路基板の難燃性を高めることができる。また、無機フィラーは実施の形態16および17に限定されるものではなく、アルミナ、窒化アルミニウム等で良く、さらに難燃効果を有する水酸化マグネシウムでも良い。また、樹脂についても実施の形態13～17のようなエポキシ樹脂でなくとも、例えばポリイミド樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂等でも良い。難燃剤に関してもリン系以外に、グアニジン系あるいはメラミン系等の窒素系でも良く、それら単独あるいは併用でも良い。

【0061】本発明の実施の形態13～17において、いずれの場合も難燃性はUL94-V0レベルであり、最外層の絶縁層における非ハロゲン系難燃剤の添加量が本来より少量となっているため、いずれの実施の形態においても25℃におけるピール強度が1.4kN/m以上を確保することができた。また、125℃におけるピール強度も1.2kN/m以上を確保できた。

【0062】次に、本発明の第3の回路基板は、非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層され、かつ非ハロゲン系難燃剤を少なくとも内層の絶縁層に含む4層以上の回路基板であって、125℃における最外層の絶縁層のヤング率が、内層すなわち最外層を除く絶縁層のそれより大きいことを特徴とする。この構成において、難燃剤の総含有量は、所望とする難燃性、例えばUL94-V0レベルを回路基板全体として確保できる含有量であれば良く、可能な限り最外層における難燃剤の含有率が少ないことが好ましく、その含有率が0であっても構わない。一般的な非ハロゲン系難燃剤の場合、特にリン系であるが、その添加量の増加に伴い、絶縁層のヤング率の温度依存性が大きくなる。すなわち、温度上昇による

18

ヤング率の低下が顕著になり、さらにピール強度も温度上昇に伴い、低下する。したがって、最外層のヤング率がある水準、好ましくは125℃において2.0GPa以上である必要がある。また、最外層以外のそれぞれの絶縁層における難燃剤の含有率は必ずしも同一でなくとも良い。

【0063】また、少なくとも最外層の絶縁層が、非ハロゲン系樹脂と、補強材として不織布あるいは織布を少なくとも含み、全絶縁層の補強材が不織布あるいは織布であっても良く、さらにこれらが有機繊維又はガラス繊維の少なくとも一方を主成分とすることが好ましく、回路基板における絶縁層の機械強度の向上、寸法安定性、薄型化等に有用である。また、その補強材が有機繊維を主成分とする場合、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステルおよびポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましく、これらのような高耐熱性有機繊維を用いれば、回路基板における絶縁層の機械特性が良好であることは勿論のことであり、軽量化、低誘電率化が容易である。さらに、これらのような有機繊維であれば、繊維自身に難燃性あるいは自己消火性を有するため、回路基板の難燃性を損なうことはない。この補強材の構成が有機繊維とガラス繊維との混合体であっても構わない。また、本発明の第3の回路基板の少なくとも内層の絶縁層が非ハロゲン系樹脂と無機フィラーとを少なくとも含むことも好ましく、この場合、回路基板の機械特性が良好になることは勿論のことであり、寸法安定性、低熱膨張化に優れた回路基板を提供することができる。その無機フィラーはアルミナ、シリカ等で良く、さらに回路基板の高放熱化には窒化アルミニウム等が有用である。また、無機フィラーに難燃効果を有する水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを用いれば、回路基板をより難燃化することができるのでより好ましい。

【0064】以下に図面を用いてさらに本発明の第3の回路基板について説明する。第3の回路基板の構成は、本発明の第2の回路基板の構成と基本的に同様であるので、図1を再度用いて説明する。本発明の第3の回路基板によれば、最外の絶縁層103の125℃におけるヤング率が、内層の絶縁層102より大きくなることを特徴とする。なお、第3の回路基板においても層間の電気的接続の手法、例えばスルーホール106あるいはIVH107と、配線層104および105については特に限定されず、本発明の第2の回路基板と同様である。また、回路基板の層数についても4層以上であれば、特に限定はなく、多層基板であっても良く、さらに各絶縁層の厚みが同一でなくとも良い。

【0065】次に、本発明の第3の回路基板における実施の形態18～22で用いた材料について説明する。なお、本発明の第3の回路基板における効果も層間の電気的接続の手法および配線層には左右されないもので、絶縁

層の構成のみ示す。

【0066】樹脂は、主剤にクレゾールノボラック型エポキシ（エポキシ当量：214）、硬化剤にフェノールノボラック（OH当量：105）を用いてなるエポキシ樹脂である。非ハロゲン系難燃剤には、縮合リン酸エステル（P含有量：9質量%）を用いた。また、トリフェニルグリシジルエーテルメタンに9、10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナトレン-10-オキシドを反応させたP含有エポキシ樹脂（エポキシ当量：340、P含有量：4質量%）の主剤も用いた。この場合、難燃剤があらかじめ絶縁樹脂の骨格に導入されているため、難燃剤による耐熱性の低下を程度抑制できる。

【0067】（実施の形態18）図1の絶縁層102は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をガラス繊維（厚み：100μm）に含浸した形態で、その樹脂量は50質量%であり、125℃におけるヤング率は9.0GPaである。絶縁層103はP含有エポキシ樹脂をガラス繊維（厚み：60μm）に含浸した形態で、その樹脂量は50質量%であり、125℃におけるヤング率は9.8GPaである。そして、それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102および103共に2質量%である。

【0068】（実施の形態19）図1の絶縁層102は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をアラミド不織布（厚み：100μm）に含浸した形態で、その樹脂量は50質量%であり、125℃におけるヤング率は5.6GPaである。絶縁層103はP含有エポキシ樹脂をアラミド不織布（厚み：80μm）に含浸した形態で、その樹脂量は50質量%であり、125℃におけるヤング率は6.5GPaである。そして、それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102および103共に2質量%である。

【0069】（実施の形態20）図1の絶縁層102は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をアラミド不織布（厚み：100μm）に含浸した形態で、その樹脂量は50質量%であり、125℃におけるヤング率は5.6GPaである。絶縁層103は縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をガラス繊維（厚み：100μm）に含浸した形態で、その樹脂量は50質量%であり、125℃におけるヤング率は9.0GPaである。そして、それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102および103共に2質量%である。

【0070】（実施の形態21）図1の絶縁層102は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をアラミド不織布（厚み：100μm）に含浸した形態で、その樹脂量は50質量%であり、125℃におけるヤング率は5.6GPaである。絶縁層103は縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂にシリカを充填した形態（厚み：50μm）で、その樹脂量は40質量%であり、その125℃におけるヤング率は12.8GPaで

ある。そして、それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102および103共に2質量%である。

【0071】（実施の形態22）図1の絶縁層102は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をガラス繊維（厚み：100μm）に含浸した形態で、その樹脂量は50質量%であり、125℃におけるヤング率は9.0GPaである。絶縁層103はエポキシ樹脂と水酸化マグネシウム（粒径：2μm）を充填した形態（厚み：50μm）で、その樹脂量は10質量%であり、その125℃におけるヤング率は13.6GPaである。そして、それぞれの絶縁層樹脂におけるP含有率は、絶縁層102は2質量%であり、絶縁層103は0質量%である。

【0072】本発明の第3の回路基板は、実施の形態18～22に限定されるものではなく、例えば実施の形態18～21等は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の難燃効果を有する無機フィラーをさらに添加しても良く、この場合、より回路基板の難燃性を高めることができる。また、無機フィラーは実施の形態21および22に限定されるものではなく、アルミナ、窒化アルミニウム等で良く、さらに難燃効果を有する水酸化アルミニウムでも良い。また、樹脂についても実施の形態18～22のようなエポキシ樹脂でなくとも、例えばポリイミド樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂等でも良い。難燃剤に関してもリン系以外に、グアニジン系あるいはメラミン系等の窒素系でも良く、それら単独あるいは併用でも良い。

【0073】本発明の実施の形態18～22において、いずれの場合も難燃性はUL94-V0レベルであり、最外層の絶縁層の高温（125℃）におけるヤング率が内層のそれより大きく、耐熱性が確保されているため、いずれの実施の形態においても125℃におけるピール強度が1.2kN/m以上を確保することができ、25℃におけるピール強度も1.2kN/m以上を確保できた。

【0074】次に、本発明の第4の回路基板は、非ハロゲン系絶縁層と配線層とが交互に積層された4層以上の回路基板であって、少なくとも最外層の絶縁層が難燃性化合物からなり、かつその難燃性化合物からなる層を除く絶縁層に非ハロゲン系難燃剤を含むことを特徴とする。この構成において、最外層の難燃性化合物からなる絶縁層は、ポリイミド、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテルおよびポリエーテルスルホンからなる群から選択された少なくとも1種からなるフィルムであることが好ましい。なお、フィルムの厚みとしては10～75μmが好ましい。これらのフィルムであれば、フィルム自体に難燃性あるいは自己消火性を有し、特に難燃剤を必要としないため、ピール強度をハロゲン系回路基板と同等にすることができる。なお、フィルムを絶縁層

(12)

特開2002-353580

21

として用いる場合、熱可塑性フィルムでない限り配線層を接着するための接着層をフィルムの両面に設ける必要がある。この場合、非常に薄くすれば、例えば1~10 μ m程度であれば、難燃剤の添加は特に必要としない。接着層としては、1~20 μ mが好ましい。また、熱可塑性フィルムであれば、熱融着によって配線層を接着することができるため、必ずしも接着層を必要としない。したがって、本発明の第4の回路基板は、回路基板全体としての難燃性を確保するためには、内層の絶縁層に難燃剤を添加することで確保することができる。その内層の絶縁層における難燃剤の総含有量は、所望とする難燃性、例えばUL94-V0レベルを回路基板全体として確保できる含有量である必要があるが、内層におけるそれぞれの絶縁層における難燃剤の含有率は必ずしも同一でなくても良い。

【0075】また、内層の絶縁層が、非ハロゲン系樹脂と、補強材として不織布あるいは織布を少なくとも含み、すべての内層の絶縁層の補強材が不織布あるいは織布であっても良く、さらにこれらが有機繊維又はガラス繊維の少なくとも一方を主成分とすることが好ましく、回路基板における絶縁層の機械強度の向上、寸法安定性、薄型化等に有用である。また、その補強材が有機繊維を主成分とする場合、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステルおよびポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましく、これらのような高耐熱性有機繊維を用いれば、回路基板における絶縁層の機械特性が良好であることは勿論であり、軽量化、低誘電率が容易である。さらに、これらのような有機繊維であれば、繊維自身に難燃性あるいは自己消火性を有するため、回路基板の難燃性を損なうことはない。この補強材の構成が有機繊維とガラス繊維との混合体であっても構わない。また、本発明の第4の回路基板の内層の絶縁層が非ハロゲン系樹脂と無機フィラーとを少なくとも含むことも好ましく、この場合、回路基板の機械特性は勿論のことであり、寸法安定性、低熱膨張化に優れた回路基板を提供することができる。その無機フィラーはアルミナ、シリカ等で良く、さらに回路基板の高放熱化には窒化アルミニウム等が有用である。また、無機フィラーに難燃効果を有する水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムを用いれば、回路基板をより難燃化することができるのでより好ましい。

【0076】以下に図面を用いてさらに本発明の第4の回路基板について説明する。図2は、本発明の第4の回路基板における4層回路基板の構成を模式化して示す断面図である。図2は、内層の絶縁層202と、難燃性化合物203と接着層204からなる最外の絶縁層と、配線層205および206が交互に積層された4層からなる回路基板201であり、層間の電気接続はIVH207とスルーホール208で確保された構成である。本発

22

明の第4の回路基板によれば、最外の絶縁層を難燃性化合物203を主体として構成し、かつ内層の絶縁層202が非ハロゲン系難燃剤を含むことを特徴とする。なお、接着層204に難燃剤を使用しても良いが、本発明の構成であれば難燃剤は特に必要としない。さらに、本発明の回路基板は、IVH207とスルーホール208等の層間の電気的接続の手法は特に問わない。例えば、スルーホール、めっきビア、ペーストビア等で良く、高密度用回路基板であれば、短配線および微細配線パターンが要求されるのでIVH構造であることが好ましく、そのIVHがめっきビア、フィルドめっきビアあるいはペーストビアであることが好ましい。特にペーストビアの場合、導電性粒子、例えば金、銀、銅、ニッケル、インジウム、パラジウムあるいはそれらの合金と、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂とからなることが好ましく、回路基板の成形の際に圧縮硬化することで電気的接続を確保できることが好ましい。さらに、配線層205および206についても特に限定はなく、フルアディティブ、セミアディティブ、サブトラクティブ法等で形成すれば良い。また、回路基板の層数についても4層以上であれば、特に限定はなく、多層基板であっても良い。さらに、各絶縁層の厚みが同一でなくとも良いが、表層に微細配線が要求される場合、IVHのアスペクト比を踏まえると内層厚みより最外層の厚みが小さいことが好ましい。

【0077】第4の回路基板における実施の形態23~25で用いた材料について説明する。なお、本発明の第4の回路基板における効果も層間の電気的接続の手法および配線層には左右されないもので、絶縁層の構成のみ示す。

【0078】内層の絶縁層の樹脂は、主剤にクレゾールノボラック型エポキシ（エポキシ当量：214）、硬化剤にフェノールノボラック（OH当量：105）を用いてなるエポキシ樹脂である。非ハロゲン系難燃剤には、縮合リン酸エステル（P含有量：9質量%）を用いた。

【0079】（実施の形態23）図2の最外の絶縁層における難燃性化合物203はポリイミドフィルム（厚み：12 μ m）であり、その両面の接着層204は変性ポリイミド（厚み：5 μ m）であり、難燃剤は含まれていない。内層の絶縁層202は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をガラス織布（厚み：100 μ m）に含浸した形態で、その樹脂量は60質量%である。また、その絶縁層202の樹脂におけるP含有率は2質量%である。

【0080】（実施の形態24）図2の最外の絶縁層における難燃性化合物203はポリイミドフィルム（厚み：12 μ m）であり、その両面の接着層204は変性ポリイミド（厚み：5 μ m）であり、難燃剤は含まれていない。内層の絶縁層202は、縮合リン酸エステルを添加したエポキシ樹脂をアラミド不織布（厚み：100

【0089】さらに、上記工程を繰り返すことにより完全VH構造の多層基板を容易に提供することができる。ここで、図4を用いて繰り返す工程について説明する。図4は、本発明の第1および第2の回路基板の多層化工程の模式的な断面図である。図4において、図3の(a1)又は(a2)～(h)の工程によって製造されたコア基板401の両面に、図3の(a1)又は(a2)～(e)の工程によって製造された積層体402を

(14)

特開 2002-353580

25

重ね、さらにその両面に金属箔 403 を重ねる工程

(a) と、さらに加熱加圧して金属箔 403 と積層体 402 とを接合し、かつ貫通孔に充填された導電性ペーストを圧縮硬化してビア 404 を形成する工程 (b) と、その積層体の金属箔 403 に所望の回路パターン 405 を形成する工程 (c) とを含む工程を少なくとも 1 回以上繰り返すことで多層化が容易にできる。また、あらかじめコア基板 401 と積層体 402 とを交互に積層体 402 が外側になるように重ね、最後に金属箔 403 を重ねて、以下、図 4 の (b) および (c) の工程を行なうことでも多層化ができ、この場合積層回数を減少させることができるため、製造タクトの短縮化に適している。なお、本発明の回路基板の製造方法における配線層は銅を主成分とすれば良く、その配線層を形成するために用いた金属箔 307、403 は銅箔で良い。また、離形性フィルム 303 および樹脂層 310 を具備した離形性フィルム 311 はポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナイトレート (PEN)、セルロース系のフィルムから選ばれることが好ましく、貫通孔 305 は炭酸ガスレーザー、YAG レーザーあるいはエキシマレーザーのいずれかで形成されることが好ましい。また、導電性ペースト 306 は、導電性粒子、例えば金、銀、銅、ニッケル、インジウム、パラジウムあるいはそれらの合金と、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂とからなることが好ましい。また、導電性ペースト 306 の充填はスキージ等を用いた印刷法で良いが、真空中で行なうとより効果的に導電性ペースト 306 の F 値を増大化することができる。回路基板の成形は真空熱プレスが好ましい。

【0090】以下に本発明の回路基板の製造方法における具体的な実施の形態を示す。先ず、以下の実施の形態 26~29 で用いた共通の材料および工法について説明する。

【0091】材料において、離形性フィルムには 20 μ m の PET フィルムを用い、導電性ペーストには導電性粒子に銅粉 (平均粒径: 5 μ m) を、バインダにビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (3 質量部) とダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ樹脂 (7 質量部) とアミンダクト型硬化剤 (2.5 質量部) とからなる樹脂に混合して用い、その F 値 (フィラー値) は 87.5 である。非ハロゲン系難燃剤には、縮合リン酸エステル (P 含有量: 9 質量%) を用いた。

【0092】工法において、ラミネーター (温度: 120 $^{\circ}$ C, 圧力 196 kPa) によって積層体 304 を形成し、炭酸ガスレーザーによって 200 μ m の貫通孔 305 を形成し、真空熱プレス (温度: 200 $^{\circ}$ C, 圧力: 4903 kPa, 硬化時間: 1 時間) によって成形体を作製した。また、ペースト充填には印刷法を、回路パターン形成にはエッチング法を用いた。さらに、図 3 の離形性フィルム 311 は、PET フィルムの片面にバーコー

26

ターによって固形分 70 質量% の MEK ワニスを塗布して、120 $^{\circ}$ C で 10 分間乾燥して作製した。

【0093】(実施の形態 26) 図 3 の回路基板用絶縁材 301 は、縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂、具体的には主剤にクレゾールノボラック型エポキシ (エポキシ当量: 214)、硬化剤にフェノールノボラック (OH 当量: 105) を用いてなるエポキシ樹脂をガラス織布 (厚み: 100 μ m) に含浸した形態であり、樹脂量が 50 質量%、P 含有率が 1.0 質量% である。また、樹脂シート 302 あるいは樹脂層を具備した離形性フィルム 311 の樹脂層 310 は、縮合リン酸エステルを添加した絶縁材 301 と同様の半硬化状態のエポキシ樹脂であり、厚みが 10 μ m で P 含有率は 2.0 質量% である。

【0094】(実施の形態 27) 図 3 の回路基板用絶縁材 301 は、縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂、具体的には主剤にクレゾールノボラック型エポキシ (エポキシ当量: 214)、硬化剤にフェノールノボラック (OH 当量: 105) を用いてなるエポキシ樹脂をアラミド不織布 (厚み: 100 μ m) に含浸した形態であり、樹脂量が 50 質量%、P 含有率が 1.0 質量% である。また、樹脂シート 302 あるいは樹脂層を具備した離形性フィルム 311 の樹脂層 310 は、縮合リン酸エステルを添加した絶縁材 301 と同様の半硬化状態のエポキシ樹脂であり、厚みが 10 μ m で P 含有率は 2.2 質量% である。

【0095】(実施の形態 28) 図 3 の回路基板用絶縁材 301 は、縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂、具体的には主剤にクレゾールノボラック型エポキシ (エポキシ当量: 214)、硬化剤にフェノールノボラック (OH 当量: 105) を用いてなるエポキシ樹脂とアルミナ (粒径: 5 μ m) とからなるシート (厚み: 120 μ m) であり、樹脂量が 40 質量%、P 含有量が 1.0 質量% である。また、樹脂シート 302 あるいは樹脂層を具備した離形性フィルム 311 の樹脂層 310 は、縮合リン酸エステルを添加した絶縁材 301 と同様の半硬化状態のエポキシ樹脂であり、厚みが 5 μ m で P 含有率は 1.5 質量% である。

【0096】(実施の形態 29) 図 3 の回路基板用絶縁材 301 は、縮合リン酸エステルを添加した半硬化状態のエポキシ樹脂、具体的には主剤にクレゾールノボラック型エポキシ (エポキシ当量: 214)、硬化剤にフェノールノボラック (OH 当量: 105) を用いてなるエポキシ樹脂と水酸化アルミニウム (粒径: 8 μ m) とからなるシート (厚み: 100 μ m) であり、樹脂量が 10 質量%、P 含有量が 0 質量% である。また、樹脂シート 302 あるいは樹脂層を具備した離形性フィルム 311 の樹脂層 310 は、縮合リン酸エステルを添加した絶縁材 301 と同様の半硬化状態のエポキシ樹脂であり、厚みが 5 μ m で P 含有率は 1 質量% である。

(15)

特開 2002-353580

27

28

【0097】実施の形態 26～29において、本発明の回路基板の第1あるいは第2の製造方法を用いれば、本発明の第1の回路基板を容易に作製することができ、かつその回路基板における本発明の効果は全く同等である。さらに、この製造方法であれば、全層 I V H 構造の高密度実装に極めて優れた回路基板を提供することが容易である。

【0098】なお、本発明は、以上の実施の形態 1～29 に示した構成、材料および工法に限定されるものではない。

【0099】

【発明の効果】以上、説明したように本発明は、回路基板用絶縁材あるいは回路基板の構成であれば、非ハロゲン系回路基板の非ハロゲン系難燃剤による不具合、特にピール強度をはじめとする基板特性の低下を容易に改善することができる。また、本発明の第2の回路基板用絶縁材であれば、その硬化物のヤング率の比、すなわち

$(125^{\circ}\text{Cのヤング率}) / (25^{\circ}\text{Cのヤング率})$ が 0.8 以上となるように材料組成を構築すれば、容易にハロゲン系回路基板と同等の基板特性を有する非ハロゲン系回路基板を提供することができる。また、本発明の回路基板の製造方法によれば、非ハロゲン系難燃剤による基板特性の低下を抑制できる構造、かつ高密度実装に極めて優れた全層 I V H 構造の回路基板を容易に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第2又は第3の回路基板の模式的な断面図である。

【図2】本発明の第4の回路基板の模式的な断面図である。

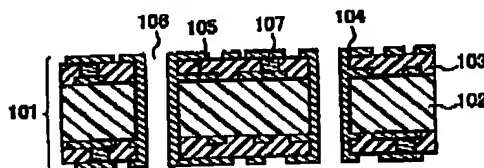
【図3】本発明の第1および第2の回路基板の製造方法を説明する模式的な断面図である。

【図4】本発明の第1および第2の回路基板の多層化工程の模式的な断面図である。

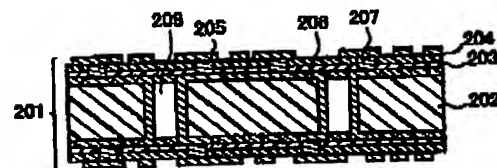
【符号の説明】

- 101 本発明の第2又は第3の回路基板
- 102 内層の絶縁層
- 103 最外の絶縁層
- 104, 105 配線層
- 106 スルーホール
- 107 I V H (インタースティシャルビアホール)
- 201 本発明の第4の回路基板
- 202 内層の絶縁層
- 203 難燃性化合物
- 204 接着層
- 205, 206 配線層
- 207 I V H (インタースティシャルビアホール)
- 208 スルーホール
- 301 回路基板用絶縁材
- 302 樹脂シート
- 303 離形性フィルム
- 304 離形性フィルム、樹脂層と回路基板用絶縁材からなる積層体
- 305 貫通孔
- 306 導電性ペースト
- 307 金属箔
- 308 ビア
- 309 回路パターン
- 310 樹脂層
- 311 樹脂層を具備した離形性フィルム
- 312 本発明の第1の回路基板
- 401 コア基板
- 402 導電性ペーストが貫通孔に充填され、樹脂層と回路基板用絶縁材からなる積層体
- 403 金属箔
- 404 ビア
- 405 回路パターン
- 406 本発明の第1の回路基板

【図1】



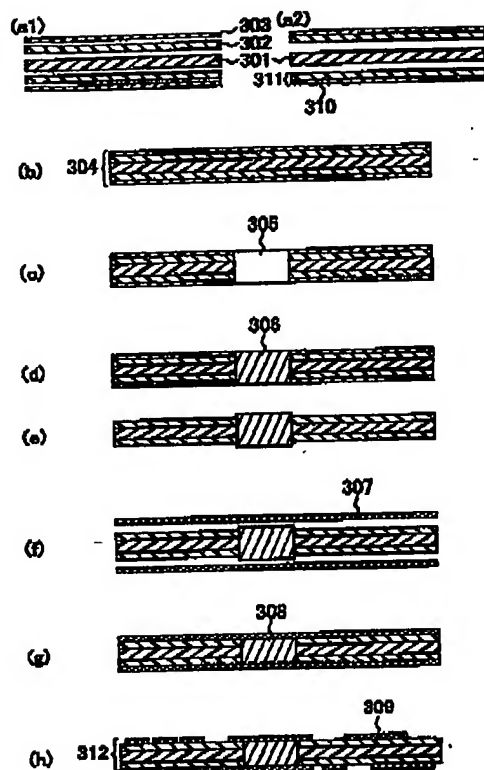
【図2】



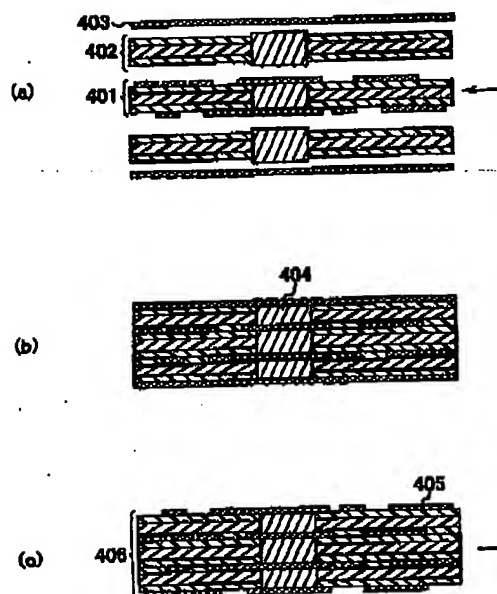
(16)

特開 2002-353580

【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H05K 3/46

識別記号

F I

H05K 3/46

テーマコード (参考)

N

T

// C O B L 63:00

C O B L 63:00

C

(72) 発明者 面屋 和則

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大林 孝志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム (参考) 4F072 AA01 AA05 AA07 AB05 AB06
AB07 AB09 AB28 AB29 AD23
AE06 AE07 AF03 AF04 AF08
AG03 AG16 AH02 AK05
5E346 AA12 AA15 AA43 CC04 CC05
CC09 CC12 CC13 DD12 EE39
FF04 FF18